



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I689471 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：108113759

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 21 日

(51)Int. Cl. : C03B17/02 (2006.01)

C03B17/06 (2006.01)

C03C1/00 (2006.01)

C03C21/00 (2006.01)

C03C3/04 (2006.01)

B32B17/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/21 美國

62/040,028

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：迪拉米留 梅根歐若拉 DELAMIELLEURE, MEGAN AURORA (US) ; 派特森 艾

琳莫那 PETERSON, IRENE MONA (US)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

TW 201343590A

US 3931438

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 49 頁

(54)名稱

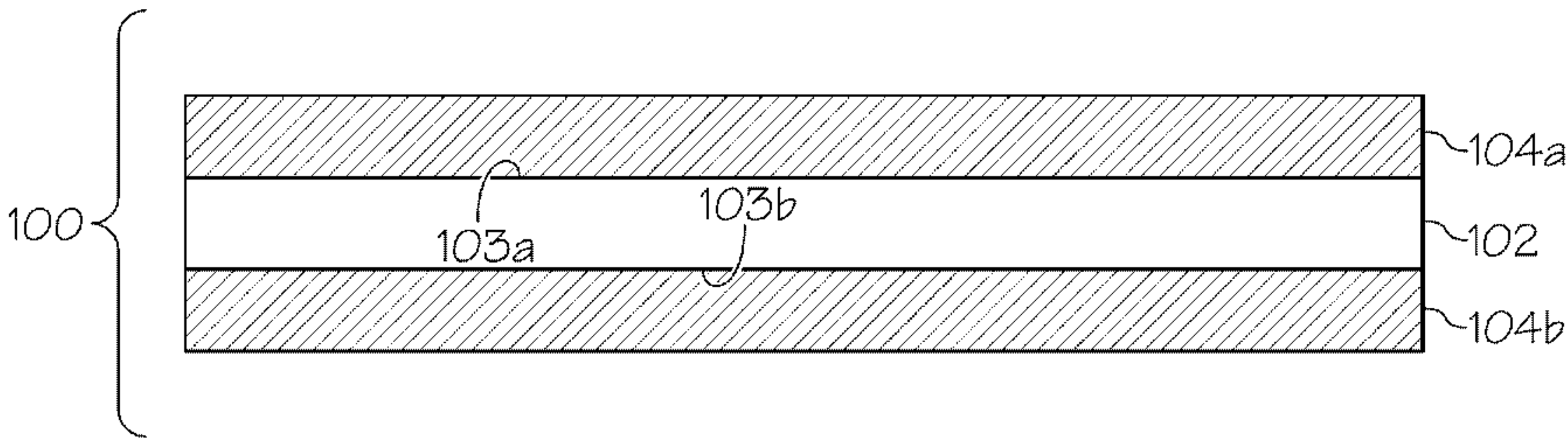
用於預防積層玻璃製品中之氣泡的方法以及由其所形成的積層玻璃製品

(57)摘要

本案介紹用於形成積層玻璃製品之一方法，該方法可包括使熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物具有第一 R_2O 濃度及第一澄清劑，該第一澄清劑具有第一澄清劑濃度。該方法亦可包括使熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物具有小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於第一玻璃組成物之第一澄清劑濃度之第二澄清劑濃度。熔融第一玻璃組成物可接觸熔融第二玻璃組成物以在熔融第一玻璃組成物與熔融第二玻璃組成物之間形成界面。

A method for forming a laminated glass article may include flowing a molten first glass composition having a first R_2O concentration and a first fining agent with a first fining agent concentration. The method may also include flowing a molten second glass composition having a second R_2O concentration less than the first R_2O concentration of the first glass composition and a second fining agent with a second fining agent concentration that is greater than or equal to the first fining agent concentration of the first glass composition. The molten first glass composition may be contacted with the molten second glass composition to form an interface between the molten first glass composition and the molten second glass composition.

指定代表圖：



第3圖

符號簡單說明：

100 . . . 積層玻璃製品

102 . . . 玻璃芯層

103a . . . 第一表面

103b . . . 第二表面

104a . . . 玻璃包覆層

104b . . . 玻璃包覆層



I689471

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於預防積層玻璃製品中之氣泡的方法以及由其所形成的積層玻璃製品

【英文發明名稱】METHODS FOR PREVENTING BLISTERS IN LAMINATED GLASS ARTICLES AND LAMINATED GLASS ARTICLES FORMED THEREFROM

【中文】

本案介紹用於形成積層玻璃製品之一方法，該方法可包括使熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物具有第一 R_2O 濃度及第一澄清劑，該第一澄清劑具有第一澄清劑濃度。該方法亦可包括使熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物具有小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於第一玻璃組成物之第一澄清劑濃度之第二澄清劑濃度。熔融第一玻璃組成物可接觸熔融第二玻璃組成物以在熔融第一玻璃組成物與熔融第二玻璃組成物之間形成界面。

【英文】

A method for forming a laminated glass article may include flowing a molten first glass composition having a first R_2O concentration and a first fining agent with a first fining agent concentration. The method may also include flowing a molten second glass composition having a second R_2O concentration less than the first R_2O concentration of the first glass composition and a second fining agent with a second fining agent concentration that is greater than or equal to the first fining agent concentration of the

first glass composition. The molten first glass composition may be contacted with the molten second glass composition to form an interface between the molten first glass composition and the molten second glass composition.

【指定代表圖】第（ 3 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 0 積層玻璃製品

1 0 2 玻璃芯層

1 0 3 a 第一表面

1 0 3 b 第二表面

1 0 4 a 玻璃包覆層

1 0 4 b 玻璃包覆層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於預防積層玻璃製品中之氣泡的方法以及由其所形成的積層玻璃製品

【英文發明名稱】METHODS FOR PREVENTING BLISTERS IN LAMINATED GLASS ARTICLES AND LAMINATED GLASS ARTICLES FORMED THEREFROM

【技術領域】

【0001】 本申請案主張申請於2014年8月21日之美國臨時申請案第62/040028號之優先權權益，該申請案之內容以引用之方式全部併入本文中。

【0002】 本說明書大體係關於積層玻璃製品，及更具體而言，係關於用於製造減少氣泡缺陷之積層玻璃製品的方法。

【先前技術】

【0003】 諸如蓋玻璃、玻璃背板等玻璃製品用於諸如LCD及LED顯示器、電腦監視器、自動櫃員機(automated teller machine; ATM)等家用及商用電子裝置中。該等玻璃製品中的一些者可包括「觸控」功能，此功能必需用多種物件接觸玻璃製品，該等物件包括使用者之手指及/或尖筆裝置，因此玻璃必須充分堅固以經受頻繁接觸，而不損壞。此外，該等玻璃製品亦可結合至便攜式電子裝置中，如行動電話、個人媒體播放機，及

平板電腦。結合至該等裝置中之玻璃製品在關連裝置之運輸及/或使用期間易於受損壞。因此，用於電子裝置中之玻璃製品可需要增強強度，以不僅能夠耐受實際使用中之常規「觸控」接觸，亦能耐受當裝置正在運輸時可能發生之意外接觸及衝擊。

【0004】多種製程可用以加強玻璃製品，包括化學回火、熱回火，及積層。藉由積層加強之玻璃製品由至少兩個具有不同熱膨脹係數之玻璃組成物組成。該等玻璃組成物在熔融狀態下彼此接觸，以形成玻璃製品及將玻璃組成物熔合或積層在一起。隨著玻璃組成物冷卻，熱膨脹係數差異導致壓應力在玻璃層中至少一層中產生，由此加強玻璃製品。積層製程亦可用以賦予或增強積層玻璃製品之其他特性，包括物理、光學及化學特性。

【0005】儘管積層可有效用以增大或增強所得玻璃製品之特性，但在積層製程期間玻璃中可能產生缺陷。一個常見缺陷是在兩個玻璃組成物之間的界面處形成氣泡或泡。在該等缺陷很顯著之情況下，玻璃製品可能被丟棄，由此降低製造效率及增大生產成本。

【0006】因此，現需要用於形成積層玻璃製品之替代方法，該等方法減少於玻璃製品中之缺陷形成。

【發明內容】

【0007】根據一個實施例，用於形成積層玻璃製品之方法可包括使熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物

包括第一 R_2O 濃度及第一澄清劑，及該第一澄清劑具有第一澄清劑濃度。 R 可為選自化學元素週期表中第 I 族之元素。該方法亦可包括使熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物包括小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於第一玻璃組成物之第一澄清劑濃度之第二澄清劑濃度。熔融第一玻璃組成物可接觸熔融第二玻璃組成物以在熔融第一玻璃組成物與熔融第二玻璃組成物之間形成界面。

【0008】 在另一實施例中，用於形成積層玻璃製品之一方法可包括使熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物包括第一 R_2O 濃度及具有第一 SnO_2 濃度之 SnO_2 。 R 可包括 K 、 Na ，及 Li 中之至少一者。該方法亦可包括使熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物包括小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及具有大於或等於第一玻璃組成物之第一 SnO_2 濃度之第二 SnO_2 濃度之 SnO_2 。熔融第一玻璃組成物可接觸熔融第二玻璃組成物以在熔融第一玻璃組成物與熔融第二玻璃組成物之間形成界面，其中來自熔融第一玻璃組成物之 R^+ 離子可擴散進入熔融第二玻璃組成物內，及來自熔融第二玻璃組成物之 Sn^{+2} 離子可擴散進入熔融第一玻璃組成物內，從而在熔融第一玻璃組成物中化學溶解無補償的氧陰離子。

【0009】 在又一實施例中，積層玻璃製品可包括由第一玻璃組成物形成之第一玻璃層，該第一玻璃組成物包括第一 R_2O 濃度及第一澄清劑，該第一澄清劑具有第一澄清劑濃度，其中 R 是來自化學元素週期表中第 I 族的元素。積層玻璃製品亦可包括熔合至第一玻璃層之第二玻璃層，該第二玻璃層由第二玻璃組成物形成，該第二玻璃組成物包括小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於第一玻璃組成物之第一澄清劑濃度之第二澄清劑濃度。

【0010】 本案中所述方法的額外特徵及優勢將在下文之詳細描述中闡述，及熟習該項技術者根據該描述將易於部分地對該等額外之特徵及優勢顯而易見，或可藉由如本案（包括下文中之詳細描述、申請專利範圍，及所附圖式）中所述實施例來認識到該等額外之特徵及優勢。

【0011】 將理解，前述大概描述及下文之詳細描述描述多個實施例，及意欲為理解所主張之標的物的屬性及特性而提供概述或框架。包括附圖以提供對該多個實施例之進一步瞭解，及併入本說明書及構成本說明書之一部分。圖式圖示本案中描述之多個實施例，及該等圖式結合描述用以說明所主張標的物之原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0012】 第1圖是具有氣泡缺陷之積層玻璃製品中一部分之掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope; SEM) 顯微相片；

【0013】 第2圖以圖形方式繪示越過習用積層玻璃製品之界面的玻璃組成組分的擴散輪廓；

【0014】 第3圖示意性地繪示積層玻璃製品之一示例性實施例中一部分之截面；

【0015】 第4圖示意性地繪示用於製造第3圖中玻璃製品之熔融拉製製程；及

【0016】 第5圖以圖形方式繪示增大積層玻璃製品之第二玻璃組成物中澄清劑的濃度對於氣泡缺陷形成之效應。

【實施方式】

【0017】 現將對用於形成本案中所述積層玻璃製品的方法之實施例進行詳細參考，該等實施例之實例將在附圖中圖示。在任何可能之情況下，在全部圖式中使用相同元件符號以指示相同或類似之零部件。根據一個實施例，用於形成積層玻璃製品之一方法可包括使熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物包括第一 R_2O 濃度及第一澄清劑，及該第一澄清劑具有第一澄清劑濃度。 R 可為選自化學元素週期表中第I族之元素。該方法亦可包括使熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物包括小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度之第二 R_2O 濃度及第二澄清

劑，該第二澄清劑具有大於或等於第一玻璃組成物之第一澄清劑濃度之第二澄清劑濃度。熔融第一玻璃組成物可接觸熔融第二玻璃組成物以在熔融第一玻璃組成物與熔融第二玻璃組成物之間形成界面。本案中將藉由具體參考附圖來更詳細地描述形成積層玻璃製品之方法的多個實施例及根據該等方法形成之積層玻璃製品。

【0018】 積層玻璃製品大體包括兩個或更多個玻璃層，該等玻璃層熔合在一起以形成一個整體主體。在多種實施例中，玻璃層可包括玻璃材料、玻璃陶瓷材料，或上述兩者之組合。在一些積層玻璃製品中，玻璃製品可經由積層製程藉由壓應力之產生而得以加強。在積層玻璃製品中產生之壓應力可歸因於形成玻璃製品之玻璃中的熱膨脹係數之差異。而該等熱膨脹係數差異是玻璃中成分差異之結果。儘管該等成分差異可能使得所完成的玻璃製品之強度或其他特性增強，但該等成分差異亦可導致玻璃中形成缺陷。

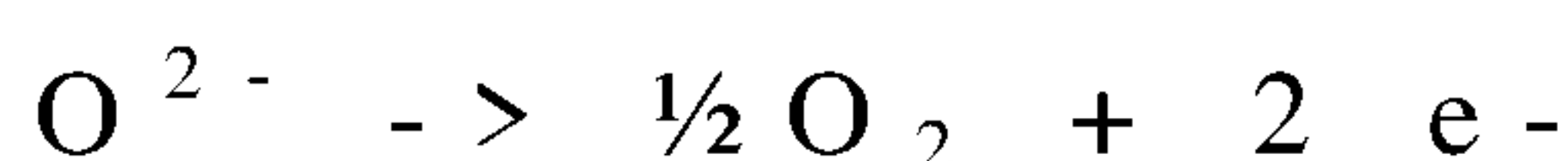
【0019】 具體而言，當兩個不同玻璃組成物在黏稠或熔融狀態下接合在一起以形成積層結構時，該兩個不同玻璃組成物之間的界面鄰近處之玻璃組成物之一者中可能形成氣泡缺陷。請參看第1圖，該圖繪示以習用方式形成之具有氣泡缺陷550的積層玻璃製品500之截面之SEM顯微相片。該習用積層玻璃製品包括第一玻璃層502，該第一玻璃層在界面506處熔合至第二玻璃層504。在此習用積層玻璃製品500中，第一玻璃層502是芯層及第二玻璃

層 504 是積層玻璃板之包覆層。氣泡缺陷 550 形成於第一玻璃層 502 中，鄰近於第一玻璃層 502 與第二玻璃層 504 之間的界面 506。氣泡缺陷 550 是包含氧之泡或囊，及該氣泡缺陷在熔合製程期間形成於黏稠或熔融玻璃中。隨著玻璃冷卻及凝固，氣泡缺陷留存，從而降低玻璃品質。

【0020】 第一玻璃層 502 之組成物與第二玻璃層 504 之組成物可為不同，以諸如藉由因為熱膨脹失配而出現之壓應力而進行加強（如上所述）來實現最終製品的不同屬性，或可在玻璃層中僅一者中實現合乎需要之特定光學或化學性質。例如，可需要玻璃層中之一者可結晶，具有一定可溶性，或甚至具有特定色彩，該色彩不同於該玻璃層所熔合至的另一玻璃層。實現該等特性可需要添加移動元素（mobile element），如鹼金屬陽離子，該等移動元素最初被添加至玻璃組成物中以用作氧化組分。該等離子向其所添加至的玻璃組成物賦予特定物理及/或化學特性。然而，由於該等陽離子在玻璃中之相對高可動性，該等陽離子可能擴散至第一玻璃層 502 與第二玻璃層 504 之間的界面 506 上。隨著該等陽離子擴散跨過界面 506，諸如氧陰離子之陰離子留存在網狀結構中，但不再藉由陽離子得以補償或平衡。此改變陰離子在網狀結構中之可溶性，及可導致陰離子從溶液中離開並形成氣泡缺陷 550。該等氣泡缺陷在第一玻璃層 502 與第二玻璃層 504 在高於玻璃轉移溫度 T_g 之溫度下接觸之後形成，但在完成藉由高溫精煉移除氣泡的習用方法之後很久才形成。

【0021】 在第1圖中繪示之習用積層玻璃製品500中，咸信氣泡缺陷550起因於陽離子（在此情況中為 K^+ 陽離子）跨過界面自第一玻璃層502向第二玻璃層504擴散，此擴散將未補償的網狀氧遺留在第一玻璃層502中。第2圖中以圖形方式繪示之組成組分在跨過習用積層玻璃製品500之界面506的擴散輪廓證明了上述情況。

【0022】 更具體而言，諸如 K^+ 離子之陽離子自第一玻璃層502遷移入第二玻璃層504內，遺留未補償的氧陰離子，該等氧陰離子在第一玻璃層502緊鄰界面506的黏稠玻璃中形成氣泡缺陷550，具體而言為氧氣泡。氧氣泡在第一玻璃層502中之形成由以下方程式表示：



【0023】 用以阻止在積層玻璃結構中形成氣泡缺陷之習用解決方法是將澄清劑（亦即具有氧化物形式之多價元素）添加至形成氣泡缺陷的玻璃層之玻璃組成物中，以補償在陽離子從玻璃層擴散之後留存在網狀結構中之氧陰離子。然而，已發現，此習用解決方法無法有效減少氣泡缺陷在一些積層玻璃製品中之形成，在該等積層玻璃製品中，形成氣泡缺陷之玻璃層中之鹼金屬氧化物濃度大於相對玻璃層中之鹼金屬氧化物濃度。具體而言，咸信由於澄清劑中之多價元素與玻璃中其他組成組分的相互作用及氧化，澄清劑之有效性降低，由此降低多價元素補償網狀結構中留存的氧離子之可用性。用於形成本案中所述之

積層玻璃製品之方法減少氣泡缺陷在積層玻璃製品之第一玻璃層與第二玻璃層之間的界面處的形成。

【0024】 現請參看第3圖，該圖示意性地繪示積層玻璃製品100之截面。積層玻璃製品100大體包括玻璃芯層102及至少一個玻璃包覆層104a。在第3圖中圖示之積層玻璃製品100的實施例中，積層玻璃製品包括一對玻璃包覆層104a、104b，該等玻璃包覆層定位在玻璃芯層102之兩側上。或者，積層玻璃製品100可構建為雙層積層，如在積層玻璃製品中略去玻璃包覆層104a、104b中之一者，從而僅剩餘一個熔合至玻璃芯層之玻璃包覆層之情況。

【0025】 儘管第3圖示意性地繪示積層玻璃製品100為積層玻璃板，但應理解，其他配置及外形尺寸亦可想到，及亦有可能。例如，積層玻璃製品可具有非平面配置，如彎曲玻璃板，等等。或者，積層玻璃製品可為積層玻璃管、積層玻璃容器，等等。

【0026】 仍請參看第3圖，玻璃芯層102大體包括第一表面103a及與第一表面103a相對之第二表面103b。第一玻璃包覆層104a熔合至玻璃芯層102之第一表面103a，及第二玻璃包覆層104b熔合至玻璃芯層102之第二表面103b。在沒有任何額外非玻璃材料（如黏合劑、塗層，等等）置於玻璃芯層102與玻璃包覆層104a、104b之間之情況下，將玻璃包覆層104a、104b熔合至玻璃芯層102。由此，玻璃包覆層104a、104b直接熔合至玻璃

芯層 102 或直接鄰近於玻璃芯層。在一些實施例中，積層玻璃製品包括安置在玻璃芯層與玻璃包覆層之間的一或更多個中間層。例如，中間層包括在玻璃芯層與玻璃包覆層之界面處形成之中間玻璃層及 / 或擴散層（例如藉由玻璃芯及玻璃包覆層之一或更多個組分擴散至擴散層內而形成）。在一些實施例中，積層玻璃製品包括玻璃與玻璃積層（例如原位熔合多層玻璃與玻璃積層），在該積層中，直接鄰接的玻璃層之間的界面是玻璃與玻璃界面。

【0027】 在本案中所述之積層玻璃製品的實施例中，玻璃包覆層 104a、104b 之組成物不同於玻璃芯層 102 之組成物，以實現最終積層玻璃製品中之特定屬性。例中，在一些實施例中，玻璃包覆層 104a、104b 由一些玻璃組成物組成，該等玻璃組成物具有平均包覆熱膨脹係數 $CTE_{包}$ ，及玻璃芯層 102 由不同的玻璃組成物組成，該玻璃組成物具有平均芯熱膨脹係數 $CTE_{芯}$ 。 $CTE_{芯}$ 大於 $CTE_{包}$ ，從而導致玻璃包覆層 104a、104b 受壓應力，無需進行離子交換或熱回火。在一些其他實施例中，玻璃包覆層 104a、104b 中之一或更多者可由可溶於特定溶液之玻璃組成物形成，該玻璃組成物對於該特定溶液之可溶性大於或小於形成芯層 102 之玻璃組成物。在又一些其他實施例中，玻璃包覆層 104a、104b 可包含額外組成組分，該等組分改變玻璃包覆層 104a、104b 相對於玻璃芯層之光學特性。由此，應理解，玻璃包覆層 104a、104b 中之至少

一者之組成物不同於其所熔合至之玻璃芯層 102 之組成物。

【0028】 在本案描述之實施例中，形成玻璃芯層 102 或玻璃包覆層 104a、104b 中之一者之玻璃組成物包括鹼金屬氧化物組成組分（亦被稱作 R_2O ，其中「R」指示來自化學元素週期表第 I 族之一或更多個元素）之濃度，該濃度大於形成該玻璃芯層 102 或玻璃包覆層 104a、104b 中之一者所熔合至之玻璃層的玻璃組成物之鹼金屬氧化物組成組分之濃度。為實現本描述之目的，玻璃組成物之鹼金屬氧化物組成組分之濃度是在該玻璃組成物與另一玻璃組成物熔合之前，該玻璃組成物中鹼金屬氧化物組成組分之濃度。亦為實現本描述之目的，由一玻璃組成物形成（該玻璃組成物所具有之鹼金屬氧化物組成組分濃度相對高於其將熔合至的玻璃組成物）、包含該玻璃組成物，或大體上由該玻璃組成物組成之玻璃層在本案中被稱作「第一玻璃層」或「第一玻璃組成物」；由一玻璃組成物形成（該玻璃組成物所具有之鹼金屬氧化物組成組分濃度相對低於其將熔合至的玻璃組成物）、包含該玻璃組成物，或大體上由該玻璃組成物組成之玻璃層在本案中被稱作「第二玻璃層」或「第二玻璃組成物」。

【0029】 例如，在積層玻璃製品是包括結合至兩個玻璃包覆層 104a、104b（如第 3 圖中所繪示）之玻璃芯層 102 的三層結構的實施例中，玻璃芯層 102 可具有一 R_2O 濃度，該濃度大於該玻璃芯層所熔合至的玻璃包覆層

104a、104b中任一者之 R_2O 濃度（亦即芯層102是第一玻璃層，及包覆層104a、104b是第二玻璃層）。或者，玻璃包覆層104a、104b中之一或兩者可具有 R_2O 濃度，該等濃度大於該玻璃包覆層104a、104b所熔合至之玻璃芯層102之 R_2O 濃度（亦即玻璃包覆層104a、104b是第一玻璃層及芯層102是第二玻璃層）。在積層玻璃製品100是雙層結構（未圖示）之實施例中，玻璃芯層可具有一 R_2O 濃度，該濃度大於該玻璃芯層所熔合至之包覆層中之 R_2O 濃度（亦即，芯層是第一玻璃層及包覆層是第二玻璃層）。或者，玻璃包覆層可具有一 R_2O 濃度，該濃度大於該玻璃包覆層所熔合至之玻璃芯層中之 R_2O 濃度（亦即，包覆層是第一玻璃層及芯層是第二玻璃層）。

【0030】 在實施例中，鹼金屬氧化物組成組分 R_2O 包括Li、K，及Na中之至少一者，及鹼金屬氧化物組成組分 R_2O 之濃度(mol%)可表示為 $\Sigma(Li_2O(mol\%) + K_2O(mol\%) + Na_2O(mol\%))$ 。由此，應理解，在一些實施例中，形成積層玻璃製品之玻璃組成物可包括單個鹼金屬氧化物組成組分或兩個或更多個鹼金屬氧化物組成組分之組合。

【0031】 在實施例中，形成積層玻璃製品中第一玻璃層之玻璃組成物中的鹼金屬氧化物組成組分 R_2O 濃度（亦即在與第二玻璃層熔合之前的鹼金屬氧化物組成組分濃度）至少比形成積層玻璃製品中第二玻璃層之玻璃組成物中的鹼金屬氧化物組成組分 R_2O 濃度（亦即在與第一玻璃層

熔合之前的鹼金屬氧化物組成組分濃度) 高 3 mol%。已發現，當第一玻璃層與第二玻璃層之間的鹼金屬濃度差異小於約 3 mol% 時，氣泡缺陷形成是極少的。然而，當第一玻璃層與第二玻璃層之間的鹼金屬濃度差異大於或等於約 3 mol% 時，氣泡缺陷形成急劇增大，及易於觀察到。

【0032】 如上文所述，玻璃組成物中鹼金屬氧化物組成組分之濃度差異可能導致氣泡缺陷之形成，因為來自第一玻璃層之陽離子擴散進入第二玻璃層之內，從而遺留不平衡之氧陰離子。鹼金屬陽離子之擴散降低氧陰離子在玻璃網狀結構中之化學可溶性，從而使氧陰離子離開溶液並形成氣泡缺陷。

【0033】 然而，在本案所述之實施例中，藉由將澄清劑添加至形成第一玻璃層與第二玻璃層之玻璃組成物中而減輕在第一玻璃層中之氣泡缺陷形成。

【0034】 具體而言，除相對更高的鹼金屬氧化物組成組分 R_2O 濃度之外，形成第一玻璃層之第一玻璃組成物亦包括至少一種第一澄清劑，該第一澄清劑以第一澄清劑濃度添加至玻璃組成物。類似地，形成第二玻璃層之第二玻璃組成物包括第二澄清劑，該第二澄清劑以第二澄清劑濃度被添加至玻璃組成物。在本案描述之實施例中，第二澄清劑濃度大於或等於第一澄清劑濃度。在一些其他實施例中，第二澄清劑濃度大於第一澄清劑濃度。

【0035】 第一澄清劑與第二澄清劑可包括習用的澄清劑材料，如多價元素氧化物。該等澄清劑材料大體包括具

有較低價態的多價元素（亦即處於還原狀態之多價元素氧化物）。適合之澄清劑材料包括但不限定於 Mn 氧化物、 Ce 氧化物、 As 氧化物、 Sb 氧化物、 Fe 氧化物、 Sn 氧化物，或上述各者之多個組合。在本案描述之實施例中，澄清劑濃度規定為更高價態或氧化狀態。例如， Mn 氧化物在作為澄清劑進行添加之時， Mn 氧化物之濃度根據 MnO_2 之濃度表示。第一澄清劑與第二澄清劑可包括單種澄清劑材料，或數種澄清劑材料之組合。在本案描述之實施例中，第一澄清劑之濃度是第一澄清劑中所包含之每一單獨澄清劑材料之濃度之和。同樣，第二澄清劑之濃度是第二澄清劑中所包含之每一單獨澄清劑材料之濃度之和。在實施例中，第一澄清劑及第二澄清劑包括相同澄清劑材料，儘管該等澄清劑材料之濃度不同。例如，在一個實施例中，第一澄清劑及第二澄清劑為 SnO_2 。

【0036】 第一澄清劑可以第一澄清劑濃度存在於第一玻璃組成物中，該第一澄清劑濃度大於或等於 $0.02 \text{ mol\%}$ 及小於或等於 $0.44 \text{ mol\%}$ 。例如，在一個實施例中，第一澄清劑可以一濃度存在於第一玻璃組成物中，該濃度大於或等於 $0.02 \text{ mol\%}$ 及小於或等於 $0.2 \text{ mol\%}$ 。在另一實施例中，第一澄清劑可以一濃度存在於第一玻璃組成物中，該濃度大於或等於 $0.02 \text{ mol\%}$ 及小於或等於 $0.11 \text{ mol\%}$ 。在 SnO_2 是第一澄清劑之實施例中， SnO_2 可以一濃度存在，該濃度大於或等於約 $0.04 \text{ mol\%}$ 及小於或等於約 $0.17 \text{ mol\%}$ 。

【0037】在第一澄清劑包括 SnO_2 之實施例中， SnO_2 以一濃度存在於第一玻璃組成物中，以使得第一玻璃組成物中之 Sn^{+2} 離子濃度與 Sn （全部形式）總濃度之比率大於或等於 0.2。在一些實施例中， SnO_2 以一濃度存在於第一玻璃組成物中，以使得第一玻璃組成物中之 Sn^{+2} 離子濃度與 Sn （全部形式）總濃度之比率大於或等於 0.25 乃至大於或等於 0.3。具備第一玻璃組成物中 Sn^{+2} 濃度與 Sn 總濃度之比率有助於補償由於鹼金屬離子從玻璃網狀結構之擴散而由第一玻璃組成物在玻璃網狀結構中形成之過量氧陰離子。

【0038】第二澄清劑可以第二澄清劑濃度存在於第二玻璃組成物中，該第二澄清劑濃度大於或等於 0.02 mol% 及小於或等於 0.44 mol%。例如，在一個實施例中，第二澄清劑可以一濃度存在於第二玻璃組成物中，該濃度大於或等於 0.02 mol% 及小於或等於 0.22 mol%。在另一實施例中，第二澄清劑可以一濃度存在於第二玻璃組成物中，該濃度大於或等於 0.02 mol% 及小於或等於 0.11 mol%。

【0039】向包含相對更大濃度之鹼金屬氧化物的第一玻璃組成物中添加第一澄清劑，及以一濃度向第二玻璃組成物添加第二澄清劑，該濃度大於第一玻璃組成物中之第一澄清劑之濃度時，經由數個機制減少氣泡缺陷之形成。

【0040】首先，向第一玻璃組成物中添加第一澄清劑有助於將第一玻璃組成物中之物理溶解氧（亦即未補償的氧

陰離子)中之至少一部分轉化為第一玻璃組成物之網狀結構中之化學溶解氧，從而降低可潛在地產生氣泡缺陷之未補償氧的量。

【0041】其次，以超過第一澄清劑濃度之濃度向第二玻璃組成物添加第二澄清劑將第二玻璃組成物中之物理溶解氧轉化為第二玻璃組成物之網狀結構中的化學溶解氧，此舉接著使第二玻璃組成物中物理溶解氧之量降至第二玻璃組成物之氧可溶性限制以下。此舉允許來自第一玻璃組成物（由於鹼金屬離子之擴散，該第一玻璃組成物之物理溶解氧過飽和）之過量氧擴散跨過界面並進入第二玻璃組成物內，從而使第一玻璃組成物中之物理溶解氧降至第一玻璃組成物之氧可溶性限制以下，及因此降低第一玻璃組成物中產生氣泡缺陷之可能性。

【0042】同時，第二玻璃組成物中第二澄清劑之多價元素（例如Sn，等等）從第二玻璃組成物穿過界面遷移至第一玻璃組成物內。多價元素與第一玻璃組成物中之過量物理溶解氧相互作用，及將物理溶解氧轉化為第一玻璃組成物之網狀結構中之化學溶解氧，從而減輕氣泡缺陷之形成。

【0043】用於減少積層玻璃製品中之氣泡缺陷形成的技術並非限定於任何特定玻璃組成物或玻璃組成物對，及對於玻璃組成物對尤其有用，在該等玻璃組成物對中，該對玻璃組成物中之一者相對於另一者具備過高的鹼金屬氧化物組成組分濃度。例如，用於減少本案所述之氣泡缺

陷形成之技術可結合玻璃對使用，在該等玻璃對中，第一玻璃層由第一玻璃組成物形成，該第一玻璃組成物具有一鹼金屬濃度 R_2O ，該鹼金屬濃度至少比形成第二玻璃層之第二玻璃組成物中之鹼金屬濃度 R_2O 大 3 mol%。例如，用於減少本案所述之氣泡缺陷形成之技術可結合玻璃對使用，在該等玻璃對中，第一玻璃層由第一玻璃組成物形成，該第一玻璃組成物具有大於 3 mol% 之鹼金屬濃度 R_2O ，及第二玻璃層由第二玻璃組成物形成，該第二玻璃組成物具有小於或等於 0.7 mol% 之鹼金屬濃度 R_2O ，前提條件是鹼金屬濃度差異至少為 3 mol%。用於減少本案所述之氣泡缺陷形成之技術尤其適合用於具有開放玻璃結構之玻璃組成物，該等開放玻璃結構支援離子跨過玻璃層之間的界面之迅速擴散。該等玻璃組成物包括但不限於具有大於或等於 7 mol% 乃至 8 mol% 的 B_2O_3 及大於或等於 50 mol% 之 SiO_2 的彼等玻璃結構。

【0044】 現將大體地及以參考數個具體玻璃組成物之方式描述用於形成第一及第二玻璃層之多個玻璃組成物。儘管將描述複數個不同玻璃組成物，但應理解，為了本案所述之方法及玻璃製品，選擇玻璃配對以使得第一玻璃組成物包括第一 R_2O 濃度（其中 R 是選自化學元素週期表中第 I 族之元素）及具有第一澄清劑濃度之第一澄清劑，及第二玻璃組成物包括小於第一玻璃組成物之第一 R_2O 濃度的第二 R_2O 濃度及具有第二澄清劑濃度之第二

澄清劑，該第二澄清劑濃度大於或等於第一熔融玻璃組成物之第一澄清劑濃度。

【0045】可從中選擇第一玻璃組成物之第一示例性組成物空間可包括玻璃網狀結構形成體，該玻璃網狀結構形成體選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約50 mol%之 SiO_2 、至少約55 mol%之 SiO_2 、至少約60 mol%之 SiO_2 ，或至少約65 mol%之 SiO_2 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約80 mol%之 SiO_2 、至多約70 mol%之 SiO_2 、至多約68 mol%之 SiO_2 ，或至多約60 mol%之 SiO_2 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約5 mol%之 Al_2O_3 、至少約9 mol%之 Al_2O_3 ，或至少約12 mol%之 Al_2O_3 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約20 mol%之 Al_2O_3 、至多約17 mol%之 Al_2O_3 ，或至多約11 mol%之 Al_2O_3 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約3 mol%之 B_2O_3 、至少約6 mol%之 B_2O_3 ，或至少約7 mol%之 B_2O_3 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約11 mol%之 B_2O_3 、至多約8 mol%之 B_2O_3 ，或至多約4 mol%之 B_2O_3 。

【0046】在一些實施例中，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼金屬氧化物，該鹼金屬氧化物選自由

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.05 mol% 之 Na_2O 、至少約 10 mol% 之 Na_2O ，或至少約 13 mol% 之 Na_2O 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 16 mol% 之 Na_2O 、至多約 14 mol% 之 Na_2O 、至多約 2 mol% 之 Na_2O ，或至多約 0.1 mol% 之 Na_2O 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.01 mol% 之 K_2O 、至少約 2 mol% 之 K_2O ，或至少約 8 mol% 之 K_2O 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 15 mol% 之 K_2O 、至多約 9 mol% 之 K_2O 、至多約 6 mol% 之 K_2O ，或至多約 0.1 mol% 之 K_2O 。

【0047】 在一些實施例中，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼土金屬氧化物，該鹼土金屬氧化物選自由 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 1 mol% 之 MgO 、至少約 2 mol% 之 MgO 、至少約 3 mol% 之 MgO ，或至少約 4 mol% 之 MgO 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 8 mol% 之 MgO 、至多約 4 mol% 之 MgO ，或至多約 3 mol% 之 MgO 。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.01 mol% 之 CaO 、至少約 2 mol% 之 CaO 、至少約 4 mol% 之 CaO 、

至少約 5 mol % 之 CaO，或至少約 6 mol % 之 CaO。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 8 mol % 之 CaO、至多約 7 mol % 之 CaO，或至多約 0.1 mol % 之 CaO。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 3 mol % 之 SrO、至少約 4 mol % 之 SrO、至少約 5 mol % 之 SrO，或至少約 6 mol % 之 SrO。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 7 mol % 之 SrO、至多約 6 mol % 之 SrO，或至多約 5 mol % 之 SrO。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.01 mol % 之 BaO、至少約 0.02 mol % 之 BaO，或至少約 0.07 mol % 之 BaO。此外，或替代性地，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 0.1 mol % 之 BaO、至多約 0.09 mol % 之 BaO，或至多約 0.05 mol % 之 BaO。

【0048】 在一些實施例中，第一示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一或更多種額外組分，該等組分包括例如 SnO₂、Sb₂O₃、As₂O₃、Ce₂O₃、Cl（例如源自於 KCl 或 NaCl）、ZrO₂，或 Fe₂O₃。

【0049】 符合第一示例性組成物空間範圍及適合用作第一玻璃組成物之特定玻璃組成物被歸入下文表 1 中。

表 1：示例性第一玻璃組成物 (mol %)

樣	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	SnO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃

品													
1-1	61.97	10.89	10.09	0.07	2.17	6.16	5.45	3.09	0.03	0.04	0.01	0.01	
1-2	66.54	10.03	6	0.09	5.79	1.9	6.23	3.28	0.04	0.07	0.02	0.01	
1-3	63.46	9.56	7.09	0.09	5.79	2.49	7.41	3.95	0.04	0.07	0.03	0.01	
1-4	69.05	10.2		15.13		5.49				0.13			
1-5	56.12	16.73	10.5	0.064	3.084	3.74	4.61	4.83	0.08	0.092	0.023	0.033	0.0002
1-6	59.05	15.1	6.26	0.086	8.059	1.13	5.16	5.02	0.08	0.151	0.032	0.031	0.0002
1-7	56.24	14.38	7.16	0.084	8.042	1.48	6.13	6.04	0.1	0.164	0.051	0.032	0.0002
1-8	67.45	12.69	3.67	13.67	0.02	2.36	0.03			0.09	0.01	0.01	
1-9	69.17	8.53		13.94	1.17	6.45	0.54			0.19			
1-10	68.84	10.63		14.86	0.02	5.43	0.04			0.17			

【 0 0 5 0 】 可 從 中 選 擇 第 二 玻 璃 組 成 物 之 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 可 包 括 玻 璃 網 狀 結 構 形 成 體 ， 該 玻 璃 網 狀 結 構 形 成 體 選 自 由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 ， 及 上 述 各 者 之 組 合 組 成 之 群 組 。 例 如 ， 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 內 之 玻 璃 組 成 物 包 括 至 少 約 6 0 m o l % 之 SiO_2 、 至 少 約 6 2 m o l % 之 SiO_2 ， 或 至 少 約 6 7 m o l % 之 SiO_2 。 此 外 ， 或 替 代 性 地 ， 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 內 之 玻 璃 組 成 物 包 括 至 多 約 7 0 m o l % 之 SiO_2 、 至 多 約 6 8 m o l % 之 SiO_2 、 至 多 約 6 5 m o l % 之 SiO_2 ， 或 至 多 約 6 3 m o l % 之 SiO_2 。 此 外 ， 或 替 代 性 地 ， 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 內 之 玻 璃 組 成 物 包 括 至 少 約 6 m o l % 之 Al_2O_3 、 至 少 約 1 0 m o l % 之 Al_2O_3 ， 或 至 少 約 1 2 m o l % 之 Al_2O_3 。 此 外 ， 或 替 代 性 地 ， 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 內 之 玻 璃 組 成 物 包 括 至 多 約 1 8 m o l % 之 Al_2O_3 、 至 多 約 1 3 m o l % 之 Al_2O_3 ， 或 至 多 約 8 m o l % 之 Al_2O_3 。 此 外 ， 或 替 代 性 地 ， 第 二 示 例 性 組 成 物 空 間 內

之玻璃組成物包括至少約 4 mol% 之 B_2O_3 、至少約 6 mol% 之 B_2O_3 、至少約 9 mol% 之 B_2O_3 ，或至少約 16 mol% 之 B_2O_3 。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 21 mol% 之 B_2O_3 、至多約 18 mol% 之 B_2O_3 ，或至多約 11 mol% 之 B_2O_3 。

【0051】 在一些實施例中，第二示例性組成物空間包括一鹼金屬氧化物，該鹼金屬氧化物選自由 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 0.1 mol% 之 Na_2O ，或自約 0 mol% 至約 0.06 mol% 之 Na_2O 。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 0.05 mol% 之 K_2O ，或自約 0 mol% 至約 0.03 mol% 之 K_2O 。在一些實施例中，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物大體不含鹼金屬。例如，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 0.1 mol% 之鹼金屬氧化物。在其他實施例中，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 5 mol% 至約 10 mol% 之鹼金屬氧化物。

【0052】 在一些實施例中，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼土金屬氧化物，該鹼土金屬氧化物選自由 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.2 mol% 之 MgO 、至少約 1 mol% 之 MgO ，或至少約 3 mol% 之 MgO 。此外，或替代性地，第二示

例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 5 mol% 之 MgO、至多約 4 mol% 之 MgO、至多約 2 mol% 之 MgO，或至多約 0.5 mol% 之 MgO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 3 mol% 之 CaO、至少約 4 mol% 之 CaO、至少約 5 mol% 之 CaO，或至少約 8 mol% 之 CaO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 12 mol% 之 CaO、至多約 9 mol% 之 CaO、至多約 8 mol% 之 CaO，或至多約 5 mol% 之 CaO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.2 mol% 之 SrO、至少約 1 mol% 之 SrO，或至少約 2 mol% 之 SrO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 3 mol% 之 SrO、至多約 2 mol% 之 SrO，或至多約 1 mol% 之 SrO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至少約 0.01 mol% 之 BaO、至少約 0.02 mol% 之 BaO，或至少約 1 mol% 之 BaO。此外，或替代性地，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括至多約 2 mol% 之 BaO、至多約 0.5 mol% 之 BaO、至多約 0.03 mol% 之 BaO，或至多約 0.02 mol% 之 BaO。在一些實施例中，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 3 mol% 至約 16 mol% 之鹼土金屬氧化物。

【0053】 在一些實施例中，第二示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一或更多個額外組分，該等組分包括例如

SnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 Ce_2O_3 、Cl（例如源自於KCl或NaCl）、 ZrO_2 ，或 Fe_2O_3 。

【0054】符合第二示例性組成物空間範圍及適合用作第二玻璃組成物之特定玻璃組成物被歸入下文表2中。

【0055】表2：示例性第二玻璃組成物(mol%)

樣品	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	BaO	SnO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	As_2O_3
2-1	69.44	12.36	4.35			4.01	5.98	1.73	1.98	0.1	0.03	0.02	
2-2	67.55	11	9.83			2.26	8.73	0.52		0.07	0.02	0.01	
2-3	62.93	10.74	13.16			3.58	7.32	2.17	0.01	0.07		0.01	
2-4	64.59	7.38	16.45			2.21	8.14	1.11	0.01	0.06		0.01	
2-5	60.48	11.55	17.6	0.05	0.22	1.38	7.01	1.86	0.02	0.208	0.14	0.039	0.0004
2-6	62.39	17.21	10.5			1.41	7.51	0.83		0.16			
2-7	67.29	6.47	20.99			0.35	4.49	0.29	0.01	0.05	0.05	0.01	

【0056】可從中選擇第一玻璃組成物之第三示例性組成物可包括自約62 mol%至約77 mol%之 SiO_2 。此外，或替代性地，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約2 mol%至約13 mol%之 Al_2O_3 。此外，或替代性地，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約0 mol%至約10 mol%之 B_2O_3 。此外，或替代性地，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼金屬氧化物，該鹼金屬氧化物選自由 Na_2O 、 K_2O ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約0 mol%至約15 mol%之 Na_2O 及/或自約0 mol%至約12 mol%之 K_2O 。此外，或替代性地，

第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼土金屬氧化物，該鹼土金屬氧化物選自由CaO、MgO、SrO、BaO，及上述各者之組合組成之群組。例如，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約0 mol%至約1 mol%之CaO、自約2 mol%至約7 mol%之MgO、自約0 mol%至約7 mol%之SrO，及/或自約0 mol%至約3 mol%之BaO。此外，或替代性地，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約0 mol%至約1 mol%之SnO₂。在一些實施例中，第三示例性組成物空間內之玻璃組成物鹼金屬氧化物(R₂O)濃度與第三示例性組成物空間內的玻璃組成物之Al₂O₃濃度之間的差異自約1至約9。

【0057】 符合第三示例性組成物空間範圍及適合用作第一玻璃組成物之特定玻璃組成物被歸入下文表3中。

表3：示例性第一玻璃組成物(mol%)

樣品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SnO ₂
3-1	66	10.26	0.58	14.23	2.37	5.75	0.59	0.21
3-2	69.18	8.47	0	13.92	1.16	6.54	0.53	0.19
3-3	68.84	10.63	0	14.86	0.02	5.43	0.04	0.17
3-4	67.45	12.69	3.67	13.67	0.02	2.36	0.03	0.09

【0058】 可從中選擇第二玻璃組成物之第四示例性組成物空間可包括SiO₂，SiO₂可充當玻璃網狀結構形成體。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約45 mol%至約60 mol%之SiO₂。如若SiO₂濃度過低，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能與Zr不相容，Zr是熔合拉製設備中常見組分（例如在耐火材料中）。如若SiO₂濃度過高，則第四示例性組成物空間

內之玻璃組成物可能具有不合乎需要的高耐久性，及可能具有足夠高的熔點以不利地影響玻璃之可形成性。

【0059】 在本案描述之實施例中，第四示例性組成物空間亦包括 Al_2O_3 ， Al_2O_3 可充當玻璃網狀結構形成體。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 8 mol% 至約 19 mol% 之 Al_2O_3 。 Al_2O_3 之存在可降低第四示例性組成物空間內之玻璃組成物之液相溫度，由此增大第四示例性組成物空間內玻璃組成物之液相黏度。如若 Al_2O_3 濃度過低，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能不合乎需要地較軟（例如，應變點可能不合乎需要地較低），及可能具有不合乎需要的較高 CTE。如若 Al_2O_3 濃度過高，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能與 Zr 不相容，及可能具有不合乎需要的高耐久性。

【0060】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括 B_2O_3 ， B_2O_3 可充當玻璃網狀結構形成體。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 25 mol% 之 B_2O_3 。 B_2O_3 之存在可降低第四示例性組成物空間內之玻璃組成物的耐久性。此外，或替代性地， B_2O_3 之存在可降低第四示例性組成物空間內之玻璃組成物的黏度與液相溫度。例如，增大 1 mol% 之 B_2O_3 濃度可降低獲得同等黏度所需之 10°C 至約 14°C 溫度，具體依據玻璃組成物而定。然而，增大 1 mol% 之 B_2O_3 濃度可能降低約 18°C 至約 22°C 之液相溫度，具體依據玻璃組成物而定。由此， B_2O_3 可能比降低液相黏度更

快速地降低玻璃組成物之液相溫度。如若 B_2O_3 濃度過低，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能具有不合乎需要的高耐久性。如若 B_2O_3 濃度過高，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能不合乎需要地軟。

【0061】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼金屬氧化物，該鹼金屬氧化物選自由 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 8 mol% 之 Li_2O 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 21 mol% 之 Na_2O 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0 mol% 至約 12 mol% 之 K_2O 。鹼金屬氧化物可充當改質劑。例如， Na_2O 之存在可能降低第四示例性組成物空間內之玻璃組成物之熔融溫度，此舉可增強第四示例性組成物空間內之玻璃組成物之可形成性。在包括 Na_2O 之實施例中，如若 Na_2O 濃度過低，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能具有不合乎需要的高耐久性。如若 Na_2O 濃度過高，則第四示例性組成物空間內之玻璃組成物可能具有不合乎需要的高 CTE。

【0062】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一鹼土金屬氧化物，該鹼土金屬氧化物選自由 CaO 、 MgO 、 SrO ，及上述各者之組合組成之群組。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 0

$\text{mol}\%$ 至約 $10\ \text{mol}\%$ 之 CaO 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 $0\ \text{mol}\%$ 至約 $2\ \text{mol}\%$ 之 MgO 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 $0\ \text{mol}\%$ 至約 $2\ \text{mol}\%$ 之 SrO 。

【0063】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括一澄清劑，該澄清劑選自由 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Cl （例如源自於 KCl 或 NaCl ），及上述各者之組合所組成之群組。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 $0\ \text{mol}\%$ 至約 $0.1\ \text{mol}\%$ 之 SnO_2 。

【0064】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括 P_2O_5 。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 $0\ \text{mol}\%$ 至約 $10\ \text{mol}\%$ 之 P_2O_5 。

【0065】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括微量 ZrO_2 。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物包括自約 $0\ \text{mol}\%$ 至約 $0.02\ \text{mol}\%$ 之 ZrO_2 。

【0066】 在一些實施例中，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物大體不含 Pb 、 As 、 Cd ，及 Ba 中之任何者或全部者（亦即包括所列元素之成分）。例如，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物大體不含 Pb 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物大體不含 As 。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻

璃組成物大體不含Cd。此外，或替代性地，第四示例性組成物空間內之玻璃組成物大體不含Ba。

【0067】 符合第四示例性組成物空間範圍及適合用作第二玻璃組成物之特定玻璃組成物被歸入下文表4中。

表4：示例性第二玻璃組成物(mol%)

樣品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SnO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅
4-1	57	18.8	5	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-2	55	18.8	7	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-3	53	18.8	9	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-4	51	18.8	11	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-5	49	18.8	13	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-6	57	18.8	5	0	2	16.7	0.5	0.1	0.02	0
4-7	57	18.8	5	0	4	14.7	0.5	0.1	0.02	0
4-8	57	18.8	5	0	8	10.7	0.5	0.1	0.02	0
4-9	57	18	7	0	0	18	0	0.1	0	0
4-10	57	17	9	0	0	17	0	0.1	0	0
4-11	57	16	11	0	0	16	0	0.1	0	0
4-12	57	15	13	0	0	15	0	0.1	0	0
4-13	57.13	13.96	15.16	0.02	0	13.63	0	0.09	0	0
4-14	57	13	17	0	0	13	0	0.1	0	0
4-15	57.9	15	10	2	0	15	0	0.1	0	0
4-16	57.9	15	10	2	0	12	3	0.1	0	0
4-17	57.9	15	10	2	0	9	6	0.1	0	0
4-18	57.9	15	10	2	0	6	9	0.1	0	0
4-19	57.9	15	10	2	0	3	12	0.1	0	0
4-20	55	15	13	2	0	6	9	0.1	0	0
4-21	55	15	13	2	0	9	6	0.1	0	0
4-22	55	15	13	2	0	12	3	0.1	0	0
4-23	55	15	13	2	0	15	0	0.1	0	0
4-24	53	15	15	2	0	6	9	0.1	0	0
4-25	53	15	15	2	0	9	6	0.1	0	0
4-26	53	15	15	2	0	12	3	0.1	0	0
4-27	53	15	15	2	0	15	0	0.1	0	0
4-28	51	15	17	2	0	6	9	0.1	0	0
4-29	51	15	17	2	0	9	6	0.1	0	0
4-30	51	15	17	2	0	12	3	0.1	0	0
4-31	51	15	17	2	0	15	0	0.1	0	0
4-32	56	16	11	2	0	16	0	0.07	0	0
4-33	56	16	11	4	0	16	0	0.07	0	0
4-34	56	18	7	1	0	18	0	0.07	0	0
4-35	56	18	7	2	0	18	0	0.07	0	0
4-36	56	18	7	4	0	18	0	0.07	0	0
4-37	55	17	11	0	0	17	0	0.07	0	0
4-38	54	17.5	11	0	0	17.5	0	0.07	0	0
4-39	53	18	11	0	0	18	0	0.07	0	0
4-40	55	16	13	0	0	16	0	0.07	0	0
4-41	54	16	14	0	0	16	0	0.07	0	0
4-42	53	16	15	0	0	16	0	0.07	0	0
4-43	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	0
4-44	57	17	7	0	0	19	0	0.1	0	0
4-45	57	16.5	7	0	0	19.5	0	0.1	0	0
4-46	57	16	7	0	0	20	0	0.1	0	0

樣 品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SnO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅
4-47	57	15.5	7	0	0	20.5	0	0.1	0	0
4-48	57	15	7	0	0	21	0	0.1	0	0
4-49	49	15	19	2	0	15	0	0.1	0	0
4-50	47	15	21	2	0	15	0	0.1	0	0
4-51	45	15	23	2	0	15	0	0.1	0	0
4-52	57	16	11	10	0	16	0	0.1	0	0
4-53	57	14.5	14	0	0	14.5	0	0	0	0
4-54	57	15	13	2	0	15	0	0	0	0
4-55	57	14.5	14	2	0	14.5	0	0	0	0
4-56	57	14	15	2	0	14	0	0	0	0
4-57	57	17.5	7	1	0	18.5	0	0.1	0	0
4-58	57	17.5	7	2	0	18.5	0	0.1	0	0
4-59	57	17.5	7	0	0	19.5	0	0.1	0	0
4-60	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	3
4-61	57	17.5	7	0	0	18.5	0	0.1	0	6
4-62	53	14.5	17	1	0	14.5	0	0.1	0	0
4-63	51	14.75	18	1.5	0	14.75	0	0.1	0	0
4-64	57	18.8	5	0	0	18.7	0.5	0.1	0.02	0
4-65	57	18	7	10	0	18	0	0.1	0	0
4-66	57	17	9	10	0	17	0	0.1	0	0
4-67	57	17.5	7	4	0	18.5	0	0.1	0	0
4-68	60	15.38	0	0	0	16.49	0	0.1	0	5.15

【 0 0 6 8 】 基於前述內容，應理解，來自第一、第二、第三，及第四組成物空間之玻璃的不同組合可用於第一及第二玻璃組成物，該等第一及第二玻璃組成物形成積層玻璃製品。

【 0 0 6 9 】 可形成積層玻璃製品之第一玻璃組成物的另一非限制性實例是包括以下組成組分之玻璃組成物：63.76 mol% 之 SiO₂；9.55 mol% 之 Al₂O₃；7.00 mol% 之 B₂O₃；2.49 mol% 之 MgO；7.40 mol% 之 CaO；3.95 mol% 之 SrO；5.78 mol% 之 K₂O；及0.07 mol% 之 SnO₂。此第一玻璃組成物可與包括例如以下組成組分之第二玻璃組成物配對：64.64 mol% 之 SiO₂；7.38 mol% 之 Al₂O₃；16.45 mol% 之 B₂O₃；2.21 mol% 之 MgO；8.14 mol% 之 CaO；1.11 mol% 之 SrO；及0.07 mol% 之 SnO₂。

【0070】可形成積層玻璃製品之第一玻璃組成物的另一非限制性實例是包括以下組成組分之玻璃組成物：49.46 mol% 之 SiO_2 ；15.22 mol% 之 Al_2O_3 ；19.15 mol% 之 B_2O_3 ；14.83 mol% 之 Na_2O ；1.24 mol% 之 K_2O ；及 0.10 mol% 之 SnO_2 。此第一玻璃組成物可與包括例如以下組成組分之第二玻璃組成物配對：69.19 mol% 之 SiO_2 ；8.52 mol% 之 Al_2O_3 ；6.44 mol% 之 MgO ；0.54 mol% 之 CaO ；13.94 mol% 之 Na_2O ；1.17 mol% 之 K_2O ；及 0.19 mol% 之 SnO_2 。

【0071】可形成積層玻璃製品之第一玻璃組成物的又一非限制性實例是包括以下組成組分之玻璃組成物：66.72 mol% 之 SiO_2 ；10.03 mol% 之 Al_2O_3 ；6.00 mol% 之 B_2O_3 ；5.78 mol% 之 K_2O ；及 0.07 mol% 之 SnO_2 。此第一玻璃組成物可與包括例如以下組成組分之第二玻璃組成物配對：67.60 mol% 之 SiO_2 ；10.99 mol% 之 Al_2O_3 ；9.82 mol% 之 B_2O_3 ；2.26 mol% 之 MgO ；8.72 mol% 之 CaO ；及 0.19 mol% 之 SnO_2 。

【0072】用於減少本案所述之氣泡缺陷形成的技術可用以生產大體不含由積層製程引起的氣泡缺陷之積層玻璃製品。如本案中所使用，片語「大體不含氣泡缺陷」意謂著所得積層玻璃製品在第一玻璃層與第二玻璃層之間的界面處之每磅積層玻璃製品中包含少於一個氣泡缺陷。在實施例中，在第一玻璃層與第二玻璃層之間的界面處，玻璃製品中之氣泡缺陷量可小於或等於每磅積層玻璃

製品 0.02 個氣泡缺陷，或甚至在第一玻璃層與第二玻璃層之間的界面處，每磅積層玻璃製品中可包含少於或等於 0.002 個氣泡缺陷。

【0073】多種製程可用以生產本案所述之積層玻璃製品，包括但不限於積層槽拉製程、積層浮動製程，或熔合積層製程。該等積層製程中每一製程大體涉及使第一熔融玻璃組成物流動、使第二熔融玻璃組成物流動，及在大於任一玻璃組成物之玻璃轉移溫度的溫度下使第一熔融玻璃組成物與第二熔融玻璃組成物接觸，以在兩個組成物之間形成界面，以使得隨著玻璃冷卻及凝固，第一及第二熔融玻璃組成物在界面處熔合在一起。

【0074】在一個特定實施例中，本案所述之積層玻璃製品 100 可藉由熔合積層製程形成，如美國專利案第 4,214,886 號中所述製程，該專利案以引用之形式併入本文。例如，請參看第 4 圖，用於形成積層玻璃製品之積層熔合拉製設備 200 包括上部溢流分配器或溢流槽 (isopipe) 202，該分配器或溢流槽定位在下部溢流分配器或溢流槽 204 上方。上部溢流分配器 202 包括槽 210，熔融玻璃包覆組成物 206 從熔融器（未圖示）饋入該槽 210。同樣，下部溢流分配器 204 包括槽 212，熔融玻璃芯組成物 208 從熔融器（未圖示）饋入該槽 212。在實施例中，熔融玻璃包覆組成物 206 可為第一玻璃組成物及熔融玻璃芯組成物可為第二玻璃組成物，每一組成物具有如本案上文中所述之組成物特性。在其他實施例中，熔

融玻璃包覆組成物206可為第二玻璃組成物及熔融玻璃芯組成物可為第一玻璃組成物，每一組成物具有如本案上文中所述之組成物特性。

【0075】 隨著熔融玻璃芯組成物208充填槽212，該組成物溢出槽212及在下部溢流分配器204之外形成表面216、218上方流動。下部溢流分配器204之外形成表面216、218在根部220處匯聚。因此，在外形成表面216、218上方流動之熔融玻璃芯組成物208在下部溢流分配器204之根部220處重新聚合，由此形成積層玻璃製品之玻璃芯層102。

【0076】 同時，熔融玻璃包覆組成物206溢出形成於上部溢流分配器202中之槽210，及在上部溢流分配器202之外形成表面222、224上方流動。熔融玻璃包覆組成物206藉由上部溢流分配器202而向外偏轉，以使得熔融玻璃包覆組成物206圍繞下部溢流分配器204流動，及接觸在下部溢流分配器之外形成表面216、218上方流動之熔融玻璃芯組成物208，從而熔合至該熔融玻璃芯組成物及圍繞玻璃芯層102形成玻璃包覆層104a、104b。

【0077】 在一些實施例中，熔融玻璃芯組成物208大體具有平均芯熱膨脹係數 $CTE_{芯}$ ，該係數大於熔融玻璃包覆組成物206之平均包覆熱膨脹係數 $CTE_{包覆}$ 。因此，隨著玻璃芯層102及玻璃包覆層104a、104b冷卻，玻璃芯層102與玻璃包覆層104a、104b之熱膨脹係數差異導致壓

應力在玻璃包覆層 104a、104b 中產生。壓應力提高所產生之積層玻璃製品的強度。

【0078】 儘管第4圖示意性繪示用於形成諸如板或帶之平面積層玻璃製品的特定設備，但應瞭解，其他幾何形狀配置亦有可能。例如，可例如使用美國專利案第4,023,953號中所述設備及方法形成圓柱形積層玻璃製品。

實例

【0079】 本案所述之實施例將藉由以下實例進行進一步闡述。

實例 1

【0080】 本實例調查向積層對之第二玻璃組成物添加澄清劑對於氣泡缺陷形成之效應。第一玻璃組成物初始時包括 63.47 mol% 之 SiO_2 ；9.59 mol% 之 Al_2O_3 ；7.05 mol% 之 B_2O_3 ；2.61 mol% 之 MgO ；7.50 mol% 之 CaO ；3.92 mol% 之 SrO ；5.80 mol% 之 K_2O ；及 0.059 mol% 之 SnO_2 。第二玻璃組成物初始時包括 64.68 mol% 之 SiO_2 ；7.43 mol% 之 Al_2O_3 ；16.48 mol% 之 B_2O_3 ；2.18 mol% 之 MgO ；8.08 mol% 之 CaO ；1.10 mol% 之 SrO ；及 0.056 mol% 之 SnO_2 。第一及第二玻璃組成物藉由使用熔合積層製程而形成為三層積層玻璃帶（如第3圖中繪示）。第一玻璃組成物形成積層玻璃製品之芯層及第二玻璃組成物形成積層玻璃製品之包覆層。最初，大量氣泡缺陷形成於積層玻璃製品中，因

為第一玻璃組成物中之 K_2O 濃度相對更高於第二玻璃組成物。最初，將額外澄清劑添加至第一玻璃組成物，但未使得氣泡缺陷減少。然而，發現，向第二玻璃組成物添加澄清劑減少氣泡缺陷之形成。如第5圖中繪示，隨著第二玻璃組成物中之澄清劑濃度從約0.056 mol%增大至大於0.11 mol%，第一玻璃組成物中形成之氣泡缺陷數目顯著減少。

實例 2

【0081】 三層積層玻璃製品，具體而言為積層玻璃板（板A），是藉由熔合積層使用第一玻璃組成物及第二玻璃組成物形成的，該第一玻璃組成物包括：63.47 mol%之 SiO_2 ；9.59 mol%之 Al_2O_3 ；7.05 mol%之 B_2O_3 ；2.61 mol%之 MgO ；7.50 mol%之 CaO ；3.92 mol%之 SrO ；5.80 mol%之 K_2O ；及0.059 mol%之 SnO_2 ；及第二玻璃組成物包括：64.68 mol%之 SiO_2 ；7.43 mol%之 Al_2O_3 ；16.48 mol%之 B_2O_3 ；2.18 mol%之 MgO ；8.08 mol%之 CaO ；1.10 mol%之 SrO ；及0.056 mol%之 SnO_2 。第一玻璃組成物形成板A之芯層，及第二玻璃組成物形成板A之包覆層。一旦形成，積層玻璃板中之氣泡缺陷數目經測定為每磅玻璃中約70個氣泡。

【0082】 此後，第二三層積層玻璃板（板B）藉由使用與板A相同之第一玻璃組成物形成。板B之包覆層由類似於板A之第二玻璃組成物之玻璃組成物形成，但該玻璃組

成物在玻璃中之 SnO_2 濃度增至 0.061 重量%。在形成之後，經測定，板 B 中之氣泡缺陷數目相對於板 A 而減少，此指示增大第二玻璃組成物中之 SnO_2 濃度減輕氣泡缺陷之形成。

【0083】 第三三層積層玻璃板（板 C）藉由使用與板 A 相同之第一玻璃組成物形成。板 C 之包覆層由類似於板 A 之第二玻璃組成物之玻璃組成物形成，但該玻璃組成物在玻璃中之 SnO_2 濃度增至 0.074 mol%。在形成之後，經測定，板 C 中之氣泡缺陷數目相對於板 A 及板 B 而進一步減少，此指示進一步增大第二玻璃組成物中之 SnO_2 濃度減輕氣泡缺陷之形成。

【0084】 第四三層積層玻璃板（板 D）藉由使用與板 A 相同之第二玻璃組成物形成。然而，板 D 之芯層由類似於板 A 之第一玻璃組成物之玻璃組成物形成，但該玻璃組成物在玻璃板中之 SnO_2 濃度增至 0.07 mol%，以使得該玻璃組成物包括 63.37 mol% 之 SiO_2 ；9.59 mol% 之 Al_2O_3 ；7.05 mol% 之 B_2O_3 ；2.61 mol% 之 MgO ；7.50 mol% 之 CaO ；3.92 mol% 之 SrO ；5.80 mol% 之 K_2O ；及 0.07 mol% 之 SnO_2 。在形成之後，經測定，板 D 中之氣泡缺陷數目相對於板 A 未變更，此指示進一步增大第一玻璃組成物中（亦即芯層中）之 SnO_2 濃度不減少氣泡缺陷之形成。

【0085】 應理解，本案所述之實施例係關於用於形成積層玻璃製品之方法，及更具體而言，係關於用於形成減少

氣泡缺陷的積層玻璃製品的方法。特定而言，已發現可藉由向第二玻璃層添加過量澄清劑來減少積層玻璃製品中存在之氣泡缺陷數目，在該積層玻璃製品中，第一玻璃層相對於其所熔合至之第二玻璃層具有過高鹼金屬濃度。過量澄清劑協助改變氧陰離子在第一玻璃層中之可溶性，由此減少氣泡缺陷之形成。本案所述之技術可結合由多種玻璃組成物形成的積層玻璃製品使用，及特定而言，可結合由一些玻璃組成物形成之積層玻璃製品使用，該等玻璃組成物相對於其所熔合至的第二玻璃組成物具有過高鹼金屬濃度。

【0086】 本案所述之玻璃製品可用於多種應用用途，包括例如在家用或商用電子裝置中用於蓋玻璃或玻璃背板應用，該等電子裝置包括例如LCD、LED、OLED，及量子點顯示器、電腦監視器，及自動櫃員機(automated teller machine; ATM)；用於便攜式電子裝置的觸控螢幕或觸控感測器應用，該等電子裝置包括例如行動電話、個人媒體播放機，及平板電腦；用於積體電路應用，包括例如半導體晶圓；用於光伏打應用；用於架構性玻璃應用；用於汽車或車輛玻璃應用；用於商用或家用電具應用；應用照明或標示（例如，靜態或動態標示）應用；或用於運輸應用，包括例如軌道及航空應用。

【0087】 熟悉該項技術者將顯而易見，在不脫離本案所主張之標的物的精神及範疇之情況下，可對本案中所述實施例進行多種潤飾及更動。由此，本說明書意欲涵蓋本案

中所述多個實施例之潤飾及更動，前提是該等潤飾及更動符合所附申請專利範圍及其同等內容的範疇。

【符號說明】

【 0 0 8 8 】

1 0 0 積層玻璃製品

1 0 2 玻璃芯層

1 0 3 a 第一表面

1 0 3 b 第二表面

1 0 4 a 玻璃包覆層

1 0 4 b 玻璃包覆層

2 0 0 積層熔合拉製設備

2 0 2 上部溢流分配器 / 溢流槽

2 0 4 下部溢流分配器 / 溢流槽

2 0 6 熔融玻璃包覆組成物

2 0 8 熔融玻璃芯組成物

2 1 0 槽

2 1 2 槽

2 1 6 外形成表面

2 1 8 外形成表面

2 2 0 根部

2 2 2 外形成表面

2 2 4 外形成表面

5 0 0 積層玻璃製品

- 5 0 2 第 一 玻 璃 層
- 5 0 4 第 二 玻 璃 層
- 5 0 6 界 面
- 5 5 0 氣 泡 缺 陷

【生物材料寄存】

【 0 0 8 9 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 9 0 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種用於形成一積層玻璃製品之方法，該方法包括以下步驟：

使一熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物包括一第一 R_2O 濃度及一第一澄清劑，該第一澄清劑具有一第一澄清劑濃度，其中 R 是來自化學元素週期表中第 I 族之一元素；

使一熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物包括小於該第一玻璃組成物之該第一 R_2O 濃度之一第二 R_2O 濃度及一第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於該第一玻璃組成物之該第一澄清劑濃度之一第二澄清劑濃度，其中該第一澄清劑及該第二澄清劑各自包括 Mn 氧化物、 Ce 氧化物、 As 氧化物、 Sb 氧化物、 Fe 氧化物，及 Sn 氧化物中之至少一者；及

使該熔融第一玻璃組成物接觸該熔融第二玻璃組成物以在該熔融第一玻璃組成物與該熔融第二玻璃組成物之間形成一界面，

其中該積層玻璃製品之一芯層包括該第一玻璃組成物而該積層玻璃製品之一包覆層包括該第二玻璃組成物，且其中該芯層具有一平均芯熱膨脹係數，該平均芯熱膨脹係數大於該包覆層之一平均包覆熱膨脹係數。

【第2項】 如請求項 1 所述之方法，其中該第一澄清劑及該第二澄清劑包括 Sn 氧化物。

【第3項】 如請求項 2 所述之方法，其中在該熔融第一玻璃組成物中 Sn^{+2} 離子與一 Sn 總濃度之一比率大於或等於約 0.2。

【第4項】 如請求項 2 所述之方法，其中在該熔融第一玻璃組成物中之 Sn^{+2} 離子與一 Sn 總濃度之一比率大於或等於約 0.3。

【第5項】 一種用於形成一積層玻璃製品之方法，該方法包括以下步驟：

使一熔融第一玻璃組成物流動，該第一玻璃組成物包括一第一 R_2O 濃度及具有一第一 SnO_2 濃度之 SnO_2 ，其中 R 包括 K 、 Na 及 Li 中之至少一者；

使一熔融第二玻璃組成物流動，該第二玻璃組成物包括小於該第一玻璃組成物之該第一 R_2O 濃度之一第二 R_2O 濃度及具有一第二 SnO_2 濃度之 SnO_2 ，該第二 SnO_2 濃度大於該第一玻璃組成物之該第一 SnO_2 濃度；及

使該熔融第一玻璃組成物接觸該熔融第二玻璃組成物以在該熔融第一玻璃組成物與該熔融第二玻璃組成物之間形成一界面，其中來自該熔融第一玻璃組成物之 R^+ 離子擴散進入該熔融第二玻璃組成物內，及來自

該熔融第二玻璃組成物之 Sn^{+2} 離子擴散進入該熔融第一玻璃組成物內，從而在該熔融第一玻璃組成物中化學溶解無補償的氧陰離子，

其中該積層玻璃製品之一芯層包括該第一玻璃組成物而該積層玻璃製品之一包覆層包括該第二玻璃組成物，且其中該芯層具有一平均芯熱膨脹係數，該平均芯熱膨脹係數大於該包覆層之一平均包覆熱膨脹係數。

【第6項】 一種由請求項 1 至 5 所述之方法製成的玻璃製品。

【第7項】 一種積層玻璃製品，包括：

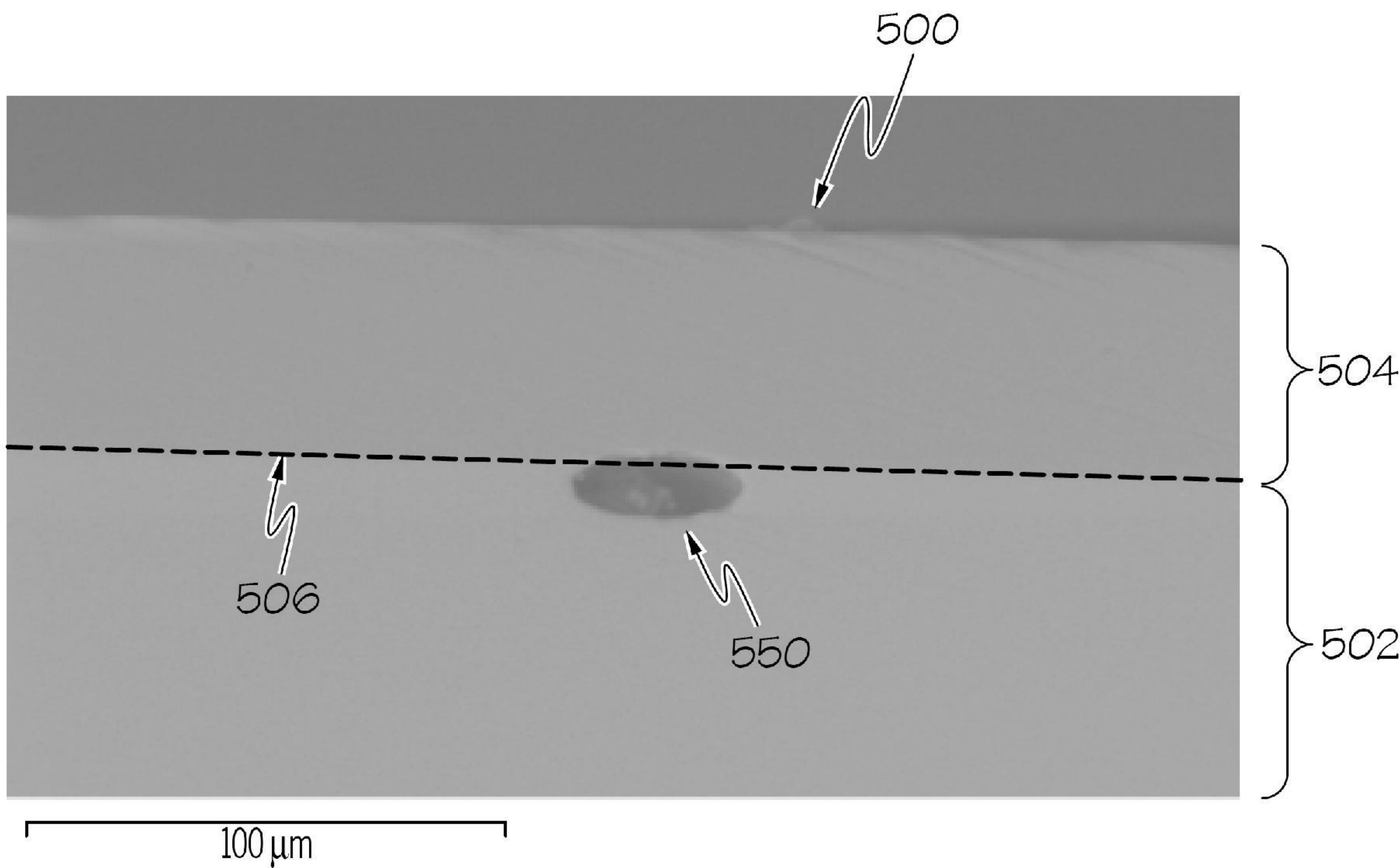
由一第一玻璃組成物形成之一第一玻璃層，該第一玻璃組成物包括一第一 R_2O 濃度及一第一澄清劑，該第一澄清劑具有一第一澄清劑濃度，其中 R 是來自化學元素週期表中第 I 族的一元素；及

熔合至該第一玻璃層之一第二玻璃層，該第二玻璃層由一第二玻璃組成物形成，該第二玻璃組成物包括小於該第一玻璃組成物之該第一 R_2O 濃度之一第二 R_2O 濃度及一第二澄清劑，該第二澄清劑具有大於或等於該第一玻璃組成物之該第一澄清劑濃度之一第二澄清劑濃度，其中該第一澄清劑及該第二澄清劑各自包括 Mn 氧化物、Ce 氧化物、As 氧化物、Sb 氧化物、

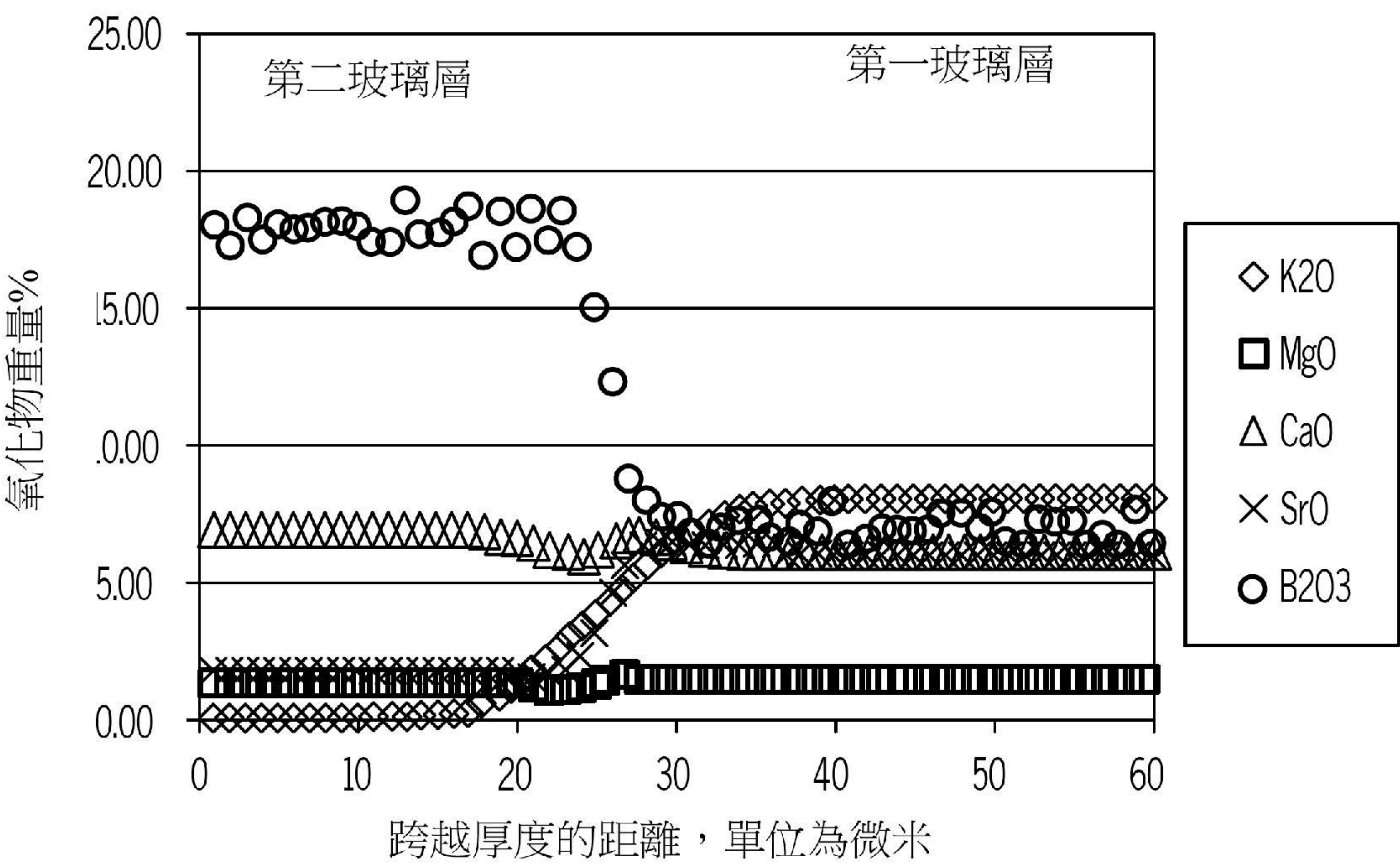
F e 氧化物，及 S n 氧化物中之至少一者，

其中該積層玻璃製品之一芯層包括該第一玻璃組成物而該積層玻璃製品之一包覆層包括該第二玻璃組成物，且其中該芯層具有一平均芯熱膨脹係數，該平均芯熱膨脹係數大於該包覆層之一平均包覆熱膨脹係數。

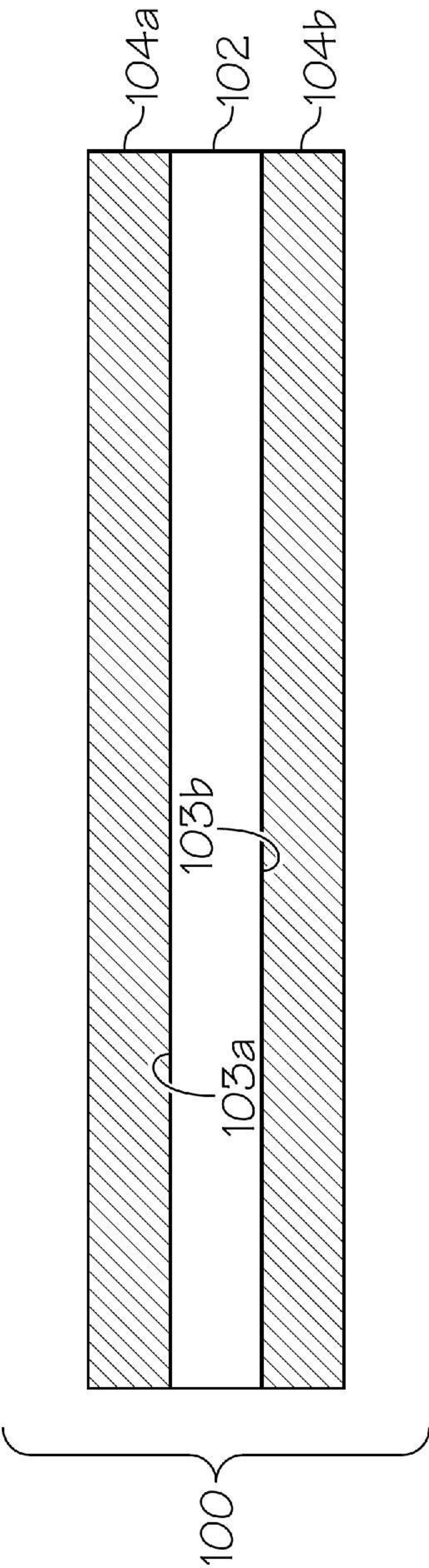
【發明圖式】



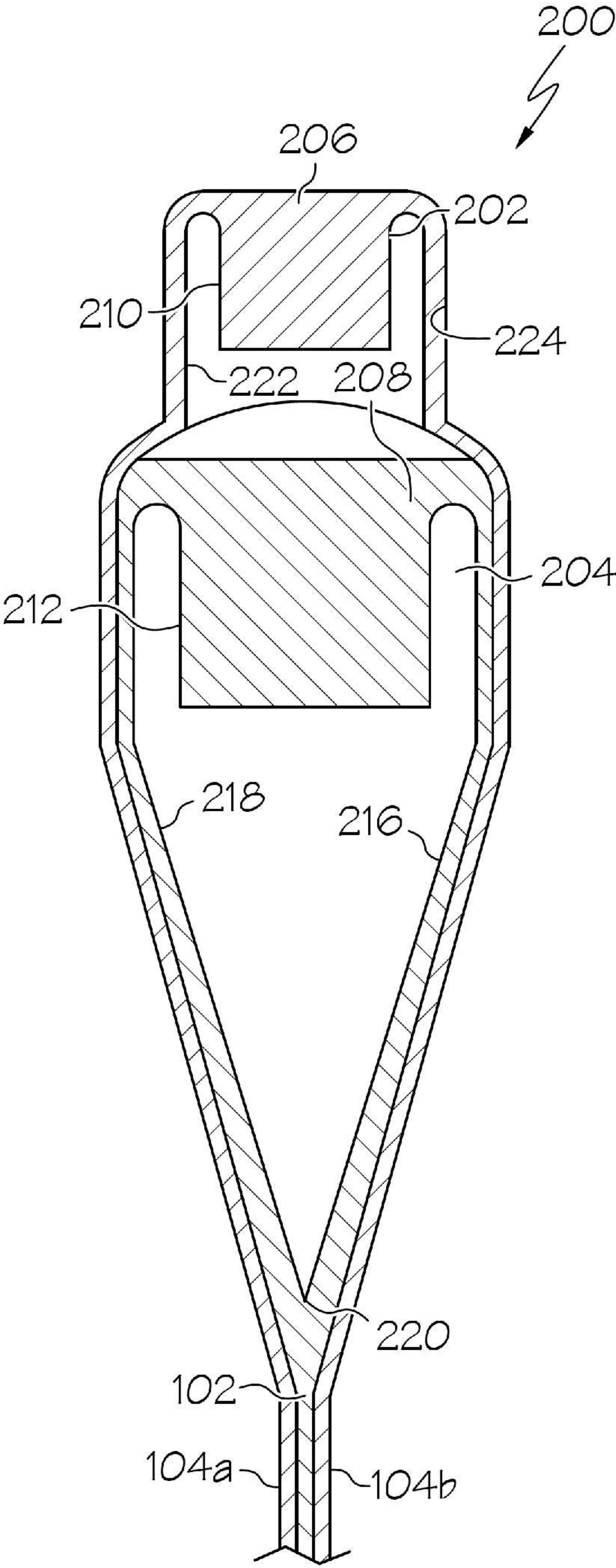
第1圖



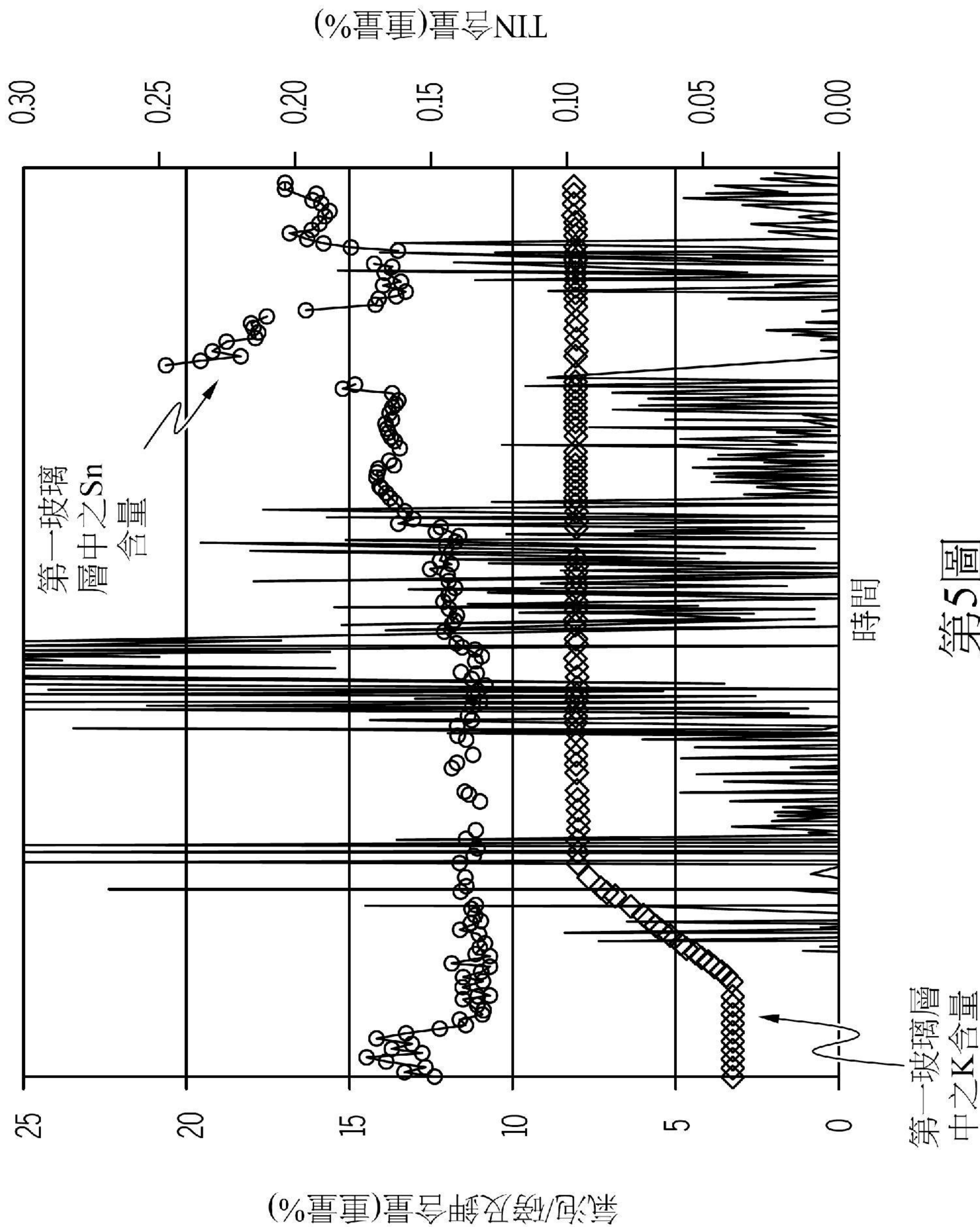
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖